

亚乙基硫脲的表面增强拉曼极化率研究： 电磁和电荷转移机制*

刘照军 吴国祯†

(清华大学物理系 原子分子纳米科学教育部重点实验室 北京 100084)

(2006 年 1 月 16 日收到 2006 年 6 月 26 日收到修改稿)

测量了吸附在银电极表面的亚乙基硫脲分子在不同电位下的表面增强拉曼光谱,对光谱强度变化进行了分析.从拉曼光谱强度计算出分子的键极化率数值,分析极化率大小和变化情况,提出了分子在不同电位下表面增强效应的增强机制.

关键词:亚乙基硫脲,表面增强拉曼极化率,电磁增强,电荷转移增强

PACC: 3220F, 7830C

1. 引 言

表面增强拉曼散射现在已广泛应用于表面和界面现象的研究.由于其很高的拉曼信号增强特性使得它可以达到单分子水平的探测灵敏度^[1-3],但是关于其增强机制仍没有确定的解释.当前被普遍接受的有两种增强机制^[4-6],一种是源于分子和金属基底之间电荷转移导致的吸附分子极化率的改变,称为电荷转移或化学增强机制;另一种是源于激发光在粗糙的金属基底表面导致的局域电磁场增大,称为电磁增强或物理增强机制.在不同的条件下,二者分别或共同决定拉曼信号增强的大小.

亚乙基硫脲(ethylene thiourea,简称 ETU)常用作橡胶制品的专用促进剂和精细化学品中间体,也是农业生产使用乙烯基双二硫代氨基甲酸盐类杀菌剂(ethylene bisdithiocarbamate,简称 EBDC)使用后在植物和土壤中的主要残余物,它也出现在人类和动物摄入 EBDC 后的代谢物之中.ETU 之所以引起研究者的兴趣,是因为有证据显示 ETU 会导致人类基因变异^[7-9].研究人员采用了很多种分析方法来研究 ETU 的性质,诸如气相色谱、液相色谱、薄层色谱、极谱、放射性同位素等分析方法^[10].但是除了 Kleboe^[11]早期的一篇文章之外,我们没有查到其他

有关 ETU 的振动光谱的报道.Kleboe 测量了 ETU 的红外和拉曼光谱并且对振动频率做了尝试性的归属指认,但是文中没有给出拉曼光谱图,其归属也是基于经验性的.我们测量了 ETU 的红外和拉曼光谱,用从头计算方法和简正振动分析方法进行了分子几何构形和振动光谱的理论计算,并对 ETU 的振动光谱进行了比较全面和准确的归属.

本工作中,我们测量了不同电位下吸附在银电极表面的 ETU 分子的表面增强拉曼光谱(SERS).根据我们提出的算法^[12-14],从表面增强拉曼强度计算出分子键极化率及其随电位变化情况.我们的分析表明:ETU 通过其 S 原子吸附在银电极表面,电磁增强和电荷转移增强机制分别在不同的电极电位起主要作用.

2. 实 验

实验中拉曼光谱采用配备电荷耦合器件(CCD)探测器的 Renishaw RM-1000 型显微拉曼光谱仪测量.50 倍长焦距物镜,180°背向散射配置.激发光是氩离子激光器的 514.5 nm 线,样品表面功率约为 3 mW,狭缝宽度为 50 μm ,所有光谱的积分时间都是 20 s.

电极表面粗糙化在传统的三电极电化学池中进

* 国家自然科学基金(批准号 20173030)资助的课题.

† 通讯联系人.E-mail: wgz-dmp@tsinghua.edu.cn

行. 采用银电极(纯度为 99.9%)作为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, 铂电极作为对电极. 银电极表面在机械抛光后用超声波清洗干净, 然后置入含有 0.1 mol/L KCl 溶液的电化学池中进行电极氧化还原循环(oxidation-reduction cycles), 循环电位从 -0.2 到 +0.3 V, 保持 10 s 后再回到 -0.2 V (保持 20 s), 共进行 3—4 个循环. 处理后的银电极置入 10^{-3} mol/L ETU 和 0.1 mol/L KCl 混合溶液中进行光谱测量, 整个过程中电极电位(相对 SCE)由 CHI 619 型恒电位仪控制. ETU 购自 Fluka 公司, 纯度大于 98%, 溶液均用三次去离子水配置.

对实验获得的拉曼强度进行了必要的校正, 以消除 CCD 探测器和衍射光栅的频率响应差异. 估算最终 SERS 强度的不确定度小于 20%, 由此强度导出的极化率值的不确定度小于 10%.

3. 键极化率计算方法

从拉曼强度计算分子键极化率的方法在我们以前的工作中有比较详细的介绍^[15,16]. 频率为 ν_j 的简正模的拉曼强度与分子极化率之间的关系为

$$I_j \propto I_0 \frac{(\nu_0 - \nu_j)^4}{\nu_j} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \right)^2, \quad (1)$$

式中 I_0 是频率为 ν_0 的激发光强度, α 为分子极化率, Q_j 为和 ν_j 对应的简正坐标. 通过简正振动分析可以得到对称坐标(或内坐标) S 与简正坐标 Q 之间的变换关系 $S = LQ$, 即

$$S_k = \sum L_{kj} Q_j. \quad (2)$$

从而有

$$\pm \sqrt{I_j} \propto \frac{(\nu_0 - \nu_j)^2}{\sqrt{\nu_j}} \sum L_{jk}^T \left(\frac{\partial \alpha}{\partial S_k} \right), \quad (3)$$

式中上标 T 代表矩阵的转置. 定义

$$A_{jk} = \frac{(\nu_0 - \nu_j)^2}{\sqrt{\nu_j}} L_{jk}^T, \quad (4)$$

可得

$$\begin{bmatrix} P_1 \sqrt{I_1} \\ P_2 \sqrt{I_2} \\ \vdots \\ P_N \sqrt{I_N} \end{bmatrix} = [A_{jk}]^{-1} \begin{bmatrix} \frac{\partial \alpha}{\partial S_1} \\ \frac{\partial \alpha}{\partial S_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial \alpha}{\partial S_N} \end{bmatrix}, \quad (5)$$

式中 N 为对称坐标数目, P_i 代表 +1 或者 -1. 转

换可得

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial \alpha}{\partial S_1} \\ \frac{\partial \alpha}{\partial S_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial \alpha}{\partial S_N} \end{bmatrix} = [A_{jk}]^{-1} \begin{bmatrix} P_1 \sqrt{I_1} \\ P_2 \sqrt{I_2} \\ \vdots \\ P_N \sqrt{I_N} \end{bmatrix}. \quad (6)$$

因此, 当 L_{kj} , I_j 和 P_j 已知的情况下, 就可以求出极化率 $\partial \alpha / \partial S_k$. (6) 式中 P_i 的取正还是取负, 不能由实验中确定, 这就是所谓的相因子问题.

通常情况下, 键极化率的值一般与键上电子数以及电子受核束缚的强弱成比例. 通过键极化率的大小, 我们可以了解到分子各个键上电子的活动信息.

ETU 分子的化学结构如图 1 所示. 由于分子具有 C_2 对称性, 它的 12 个化学键分别属于 7 种不同类型. 为了方便下面的讨论, 我们用 CS, CN, NC, CC, NH, CH1, CH2 分别代表 C_1S_2 , C_1N_3 (C_1N_5), N_3C_7 (N_5C_{10}), C_7C_{10} , N_3H_4 (N_5H_6), C_7H_8 ($C_{10}H_{11}$), C_7H_9 ($C_{10}H_{12}$) (这里及图 1 中的下标表示原子位置). 值得注意的是, CH1 的 C—H 键接近于分子的平面, 而 CH2 的 C—H 键接近于垂直分子平面. 我们采用这 7 种化学键的对称伸缩坐标和它们对应的振动模(属于 A 对称类)的拉曼强度来计算这些键的极化率.

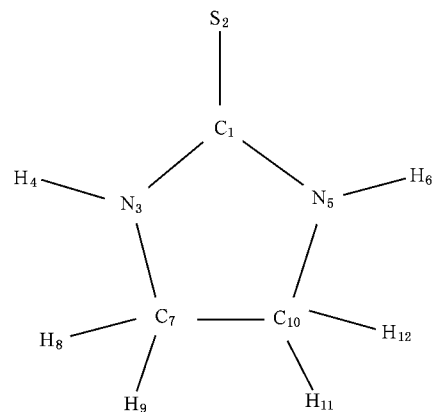


图 1 ETU 分子结构示意图

因为 $[A]^{-1}$ 矩阵可以通过简正振动分析得出的 L 矩阵转换而来, 所以如何确定相因子 P_j 是求出键极化率的关键所在. 不同的相因子组合将导致不同的极化率. 所幸的是, 通过分子中化学键的物理化学本质, 可以对不同组合得到的极化率结果做出判断, 从而挑选出正确的结果. 对于 ETU 分子的极化率计

算,我们简单地认定所有化学键的对称伸缩极化率都应该是正值就解决了相因子问题。

4. 结果及讨论

4.1. SERS

图 2 所示是不同电位下吸附在银电极上的 ETU 分子的 SERS 谱图。整体来看,在 -0.3 V 电位光谱信号很弱, -0.5 V 和 -0.7 V 的光谱与 -0.3 V 的光谱相比较整体相似,光谱整体强度略有增加。随着电极电位向负方向增加到 -0.9 V ,谱图发生了非常显著的变化,整体强度增大很多,细节也发生了很多变化。电位继续向负方向变化,光谱强度继续增大,在 -1.1 V 强度达到最大值。到了 -1.2 V 以后,银电极表面开始有氢气气泡析出,表面被破坏失去增强效果,SERS 信号随之消失。考虑到银电极的零电荷电位约为 -0.95 V ,而 ETU 分子表现为负电性,在 -0.3 V 时电极表面对 ETU 分子的静电吸引力显然大于 -0.9 V 。因而这种 SERS 信号强度的增大绝非由于静电吸引导致电极表面分子覆盖密度的变化引起的,其中存在着其他重要的物理原因。

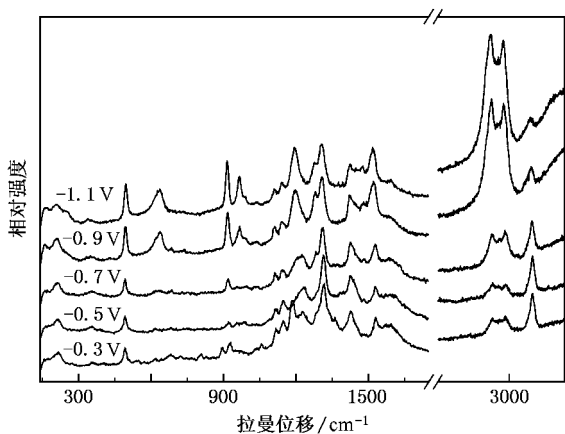


图 2 不同电位下吸附在银电极表面的 ETU 分子 SERS

考察 SERS 中各个谱峰,有几个比较特别的峰值得注意。

文献 [17] 中总结指出:绝大多数硫代羰基化合物与 Au, Ag 和 Cu 表面的键合都是通过其 C—S 键的 S 原子。文献 [18] 报道的 Ag—Cl 和 Ag—N 键伸缩振动的频率都位于 $230\text{—}250\text{ cm}^{-1}$ 范围内,而 Ag—S 键伸缩振动的频率多位于 $190\text{—}210\text{ cm}^{-1}$ 范围内,所以我们认定位于 210 cm^{-1} 的峰属于 Ag—S 键伸缩振

动。这也从一定程度上说明 ETU 分子可能通过 S 原子吸附在 Ag 表面,吸附的形态为垂直于表面的构型。

位于 $2800\text{—}3200\text{ cm}^{-1}$ 范围内的几个峰属于 C—H 和 N—H 键伸缩振动。随着电极电位向负方向增加,属于 C—H 键伸缩振动的峰强度逐渐增大,而属于 N—H 键伸缩振动的峰强度却逐渐减小直至消失。下面我们将从电荷转移机制的角度来理解这个现象。

4.2. 键极化率、电磁和电荷转移增强机制

我们对 ETU 分子进行了量子化学从头计算,初步估算出力常数与结构参数。然后结合从实验测得的红外和拉曼谱,确定了振动模频率。从与振动模频率的拟合中最终确定了力常数,并计算得到了 $[A]^{-1}$ 矩阵,再结合拉曼峰强度确定相因子,就得到了键极化率。在整个简正振动分析过程中,也对 SERS 的谱峰进行了归属。表 1 列出了我们采用的 7 个用于计算极化率的谱峰(频率是 -0.9 V 的数值,峰强亦然)。

表 1 用于极化率计算的 ETU 在银电极上的 SERS 频率强度及其归属

频率/ cm^{-1}	归一化强度	振动归属
3139	5.4	N—H 对称伸缩
2969	68.4	C—H 对称伸缩
2883	100.0	C—H 对称伸缩
1510	41.3	C—N 对称伸缩和 N—H 面内弯曲
1037	0.1	N—C 对称伸缩
917	5.5	C—C 伸缩
495	4.6	C—S 伸缩和环呼吸

注:以 -0.9 V 为例, 2883 cm^{-1} 峰强度归一化为 100。

图 3 给出了根据 SERS 峰强计算出的不同电位时,7 种键坐标极化率(以 -0.9 V 时 CH1 伸缩极化率为 100)。从图 3 可以看出,极化率的行为可以分为两个范围: $-0.3\text{—} -0.7\text{ V}$ 范围,各个化学键的极化率都相对较小,而在 $-0.7\text{—} -1.2\text{ V}$,部分键极化率显著增大。

我们推断,在 $-0.3\text{—} -0.7\text{ V}$ 范围内,主要是电磁增强机制起作用,表现为距离效应^[19],即愈靠近电极表面的部分,增强效应愈大。如 NH 的极化率大于 CH1 和 CH2 的极化率(也大于 CN, NC 和 CC 的极化率),CN 的极化率大于 NC 的极化率。至于 CS 的

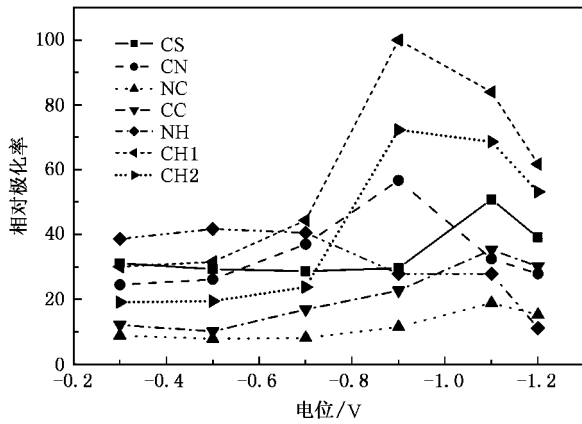


图3 吸附在银电极表面的 ETU 分子键极化率随电位变化情况

极化率不是很大,可能是因为吸附使其上电荷受较大的束缚所致.另外,电磁增强机制也预言平行于表面电场方向的化学键会较垂直方向的有较大增强.由于两种 C—H 键对于分子平面取向不同,CH1 较平行于分子平面,也较平行于电极表面的电场,因此它的拉曼增强会大于较垂直于分子平面的 CH2.这正是图 3 所示的情形.

而 -0.7 V 之后,部分键极化率显著地增大.突出的是 C—H 键(CH1 和 CH2,下同)极化率有很大的增加,超过其他键的极化率. CN 和 SC 极化率也有增大,但 CC 和 NC 的增强就很小了. NH 极化率在 -0.7 V 以后反而逐渐减小.与 -0.3 — -0.7 V 范围内主要是电磁增强机制起作用的情况相比,这些键极化率的大小关系有明显的不同,我们推断这时电荷转移机制已开始起作用.

我们用扩展的休克尔分子轨道方法计算了 ETU 分子轨道的成键特征.这种方法虽然定量上不是很准确,但是足以揭示分子轨道的成键特征.计算结果显示最低空轨道有几个特点:一是它在 S—C, C—N, C—H 和 N—H 四种键上有较大的组成分量,其中前三者的分量又大于 N—H 键.二是几乎不包

含 N—C, C—C 键的成分.三是其中 N—H 键的键性与 S—C, C—N, C—H 都相反.如果我们设想电荷从电极表面向该轨道转移是造成 -0.7 — -1.2 V 范围内拉曼峰增强的原因,即所谓的电荷转移机制,则可以解释上述 C—H, C—N 和 S—C 键的极化率有明显增强,因为这些键上有较多的电子可以参与该增强机制,而 C—C 和 N—C 键上没有(或很少)电子可以参与增强的机制,对应的键极化率的增强也就很小.同时,这也可以解释 N—H 键极化率在 -0.7 V 以后反而逐渐减小,因为 N—H 的成键性和 C—H, C—N 和 S—C 正好相反.此外,最高占据轨道下的第四个轨道的组成与上述轨道非常相似,具有以上特点,因而电荷从该轨道向电极表面转移也可以造成相同的效果.我们估算,最低空轨道的能级和电极表面的费米面较近,因此最低空轨道参与电荷转移增强效应的可能性较大.

值得注意的是,在图 3 中从 -0.3 — -0.7 V,再从 -0.7 — -1.2 V, CH1 和 CH2 的极化率始终保持基本等间距.这意味着在 -0.7 — -1.2 V 范围内,电荷转移机制固然起了较大的作用,但不等于这时电磁增强机制就消失了.反之,在此范围内这两种机制是共存的.

5. 结 论

本工作测量了不同电位下,吸附在银电极表面的 ETU 分子的 SERS.同时,分析了光谱强度的变化,并且根据我们的算法从拉曼强度求出分子键极化率,分析了键极化率的电位变化.结果显示:ETU 分子通过其 S 原子吸附在银电极表面,在 -0.3 — -0.7 V 范围内主要是电磁增强机制起作用,而在 -0.7 V 以后电荷转移增强机制起主要作用,但并不排除电磁增强机制的存在.

[1] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H *et al* 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1667
 [2] Nie S M, Emory S R 1997 *Science* **275** 1102
 [3] Kneipp K, Kneipp H, Itzkan I *et al* 1999 *Curr. Sci.* **77** 915
 [4] Moskovits M 1985 *Rev. Mod. Phys.* **57** 783
 [5] Otto A 1984 *Light Scattering in Solid* (V X Berlin: Springer-Verlag Press) pp289—418
 [6] Chang R K, Furtak T E 1982 *Surface Enhanced Raman Scattering* (New York: Plenum Press)

[7] Lentza-Rizos C 1990 *Rev. Environ. Contam. T.* **115** 1
 [8] International Union of Pure and Applied Chemistry 1977 *Pure Appl. Chem.* **49** 675
 [9] Dearfield K L 1994 *Mult. Res.* **317** 11
 [10] Lehotay J, Brandsteterova E, Oktavec D 1992 *J. Liquid Chromatogr.* **15** 525
 [11] Kleboe P 1968 *Acta Chem. Scand.* **22** 1532
 [12] Tian B G, Wu G Z, Liu G H 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 7300

- [13] Huang Y , Wu G Z 1990 *Spectrochimica Acta A* **46** 377
- [14] Wu G Z 1990 *J. Mol. Struct.* **238** 79
- [15] Zhong F P , Wu G Z 1993 *J. Mol. Struct.* **298** 55
- [16] Liu Z J , Wu G Z 2004 *Chem. Phys. Lett.* **389** 298
- [17] Loo B H , Yue-Guey L L 2001 *Anal. Sci. (Suppl)* i85
- [18] Loo B H 1982 *Electroanal. Chem.* **131** 381
- [19] Qi J W , Wu G Z 1989 *Spectrochimica Acta A* **45** 711

A study of the surface enhanced Raman bond polarizability derivatives of ethylene thiourea :electromagnetic and charge transfer mechanisms *

Liu Zhao-Jun Wu Guo-Zhen[†]

(*Key Laboratory of Atomic and Molecular Nano Sciences of Ministry of Education ,
Department of Physics , Tsinghua University , Beijing 100084 , China*)

(Received 16 January 2006 ; revised manuscript received 26 June 2006)

Abstract

The surface enhanced Raman spectra of ethylene thiourea adsorbed on the silver electrode were measured at different electrode potentials. Based on the analysis of the Raman spectra , especially the bond polarizability derivatives elucidated from the Raman intensities by our algorithm , important information on the surface enhancement mechanisms was collected. The results show that both the electromagnetic and charge transfer mechanisms are responsible for the large enhancement , the former operating in the whole potential range between -0.3 and -1.2 V while the latter only in the range lower than -0.7 V.

Keywords : ethylene thiourea , surface enhanced Raman bond polarizability derivative , electromagnetic enhancement , charge transfer enhancement

PACC : 3220F , 7830C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20173030).

[†] Corresponding author. E-mail : wgz-dmp@tsinghua.edu.cn